

# Ambiphile Tripod-Komplexe: Synthese und Komplexchemie langkettiger funktionalisierter Tripod-Liganden $\text{RC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ mit $\text{R} = \text{Pentyl}$ oder $8\text{-Nonenyl}$

Andreas Muth, Alexander Asam, Gottfried Huttner\*, Annette Barth und Laszlo Zsolnai

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,  
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg

Eingegangen am 31. August 1993

**Key Words:** Ambiphilic coordination compounds / Tripod ligands / Triphosphane ligands / Tollens reaction

## Ambiphilic Tripod Complexes: Synthesis and Coordination Chemistry of Long-Chained Functionalized Tripod Ligands $\text{RC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ with $\text{R} = \text{Pentyl}$ or $8\text{-Nonenyl}$

Tripod ligands  $\text{RC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$  with  $\text{R} = \text{pentyl}$  (**3a**) and  $\text{R} = 8\text{-nonyl}$  (**3b**) are accessible from the corresponding triols. By using appropriately selected activation procedures the triols **1a, b** are transformed into the tripodal ligands **3a, b**. In addition to their direct characterisation the tripod ligands **3a, b** have been further structurally analysed by the syntheses

and X-ray analyses of specific cobalt (**4a**) and iron (**4b**) coordination compounds. An interesting side result from the X-ray analysis of  $[(\text{3b})\text{Fe}(\text{NCCH}_3)_3](\text{BF}_4)_2$  (**4b**) is the organisation of its solid-state structure by the hydrophobic 8-nonyl substituents in the ligand backbone.

Trotz der ungewöhnlichen Eigenschaften, die Tripod-Liganden  $\text{RC}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3$  ihren Tripod-Metall-Template Tripod-M aufprägen<sup>[1,2]</sup>, sind bisher kaum Methoden ausgearbeitet, die die gezielte und systematische Variation der Bausteine  $\text{R}'$  und  $\text{R}$  dieser Liganden erlauben. Das den Liganden zugrundeliegende Neopentyl-Gerüst, das für die steife Koordination der Liganden in ihren Komplexen wesentlich ist, erschwert die Ausarbeitung solcher Methoden. Liganden mit  $\text{R} = \text{CH}_3$  sind immerhin für verschiedene Phosphor-Donorgruppen bekannt ( $\text{PAr}_2$ <sup>[3,4]</sup>,  $\text{PMe}_2$ <sup>[5]</sup>,  $\text{PEt}_2$ <sup>[3]</sup>,  $\text{P}(\text{Ar})(\text{Alkyl})$ <sup>[6]</sup>, 2,5-Dimethylphospholan<sup>[7]</sup>). Beispiele mit anderen Resten  $\text{R}$  als  $\text{CH}_3$  waren bis vor kurzem unbekannt<sup>[8]</sup>. Dabei sind solche Liganden deswegen interessant, weil sie mit entsprechenden Bausteinen  $\text{R}$  sowohl die Solubilisierung von Tripod-Metall-Komplexen als auch deren Fixierung auf festen Trägern zulassen sollten. Bei der Suche nach Wegen für den Aufbau solcher funktionalisierter Tripod-Liganden mit verschiedenen Gruppen  $\text{R}$  erscheint der vom Konzept her einfache Weg zu Triolen  $\text{RC}(\text{CH}_2\text{OH})_3$  aus Aldehyden  $\text{RCH}_2\text{CHO}$  und Formaldehyd zunächst in eine geeignete Richtung zu weisen. Über die Anwendbarkeit dieser „Tollens-Reaktion“<sup>[9]</sup> auf länger-kettige Aldehyde als Ausgangsverbindungen existieren allerdings widersprüchliche Befunde<sup>[10,11]</sup>. Während eine Arbeit<sup>[10]</sup> nachweist, daß das Verfahren auf länger-kettige Aldehyde (Kettenlänge  $\text{R} > \text{C}_5\text{H}_{11}$ ) mit befriedigenden Ausbeuten nicht mehr anwendbar ist, beschreibt eine frühere Arbeit<sup>[11]</sup> die erfolgreiche Darstellung von  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$  auf diesem Weg. In jüngster Zeit haben Triole  $\text{RC}(\text{CH}_2\text{OH})_3$  als Ausgangsstoffe für die Synthese von Arborolen<sup>[12,13]</sup> Interesse gefunden; dennoch bleiben die Synthesemethoden auch hier auf  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$  als längst-kettige, dreifach verzweigte Verbindung beschränkt<sup>[13]</sup>. Sollten sich solche länger-kettigen Triole  $\text{R}'[\text{CH}_2]_n\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$  mit verschiedenen Resten  $\text{R}$  einfach über die Tollens-Reaktion darstellen lassen, so müßten sich aus ihnen in wenigen Stufen die Tripod-Liganden  $\text{RC}(\text{CH}_2\text{PR}'_2)_3$  erhalten lassen.

Wir haben diese Methodik auf die Synthese von  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$  (**1a**) angewendet, das über die Umset-

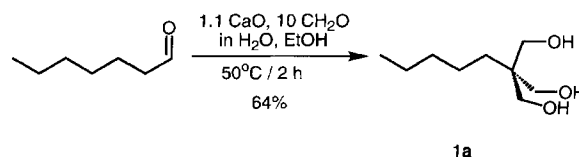
zung zum Trichlorid  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$  (**2a**) mit Lithium-di-phenylphosphid in den Tripod-Liganden  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$  (**3a**) umgewandelt werden kann. Der Aufbau des Triols  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}[\text{CH}_2]_7\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$  (**1b**) aus  $\omega$ -Undecenal gelingt mit Hilfe der Tollens-Reaktion innerhalb eines engen, optimierten Bereichs von Reaktionsbedingungen ebenfalls mit brauchbaren Ausbeuten. Über die Einführung von Fluchtgruppen zu  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}[\text{CH}_2]_7\text{C}(\text{CH}_2\text{OTs})_3$  (**2b**) gelingt schließlich die Synthese des Tripod-Liganden  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}[\text{CH}_2]_7\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$  (**3b**) mit in  $\omega$ -Stellung funktionalisiertem Rest  $\text{R}$ .

## Ergebnisse und Diskussion

### A. Darstellung der Triole **1a** und **1b**

Über die Anwendung der „Tollens-Reaktion“ für die Darstellung des Triols **1a** gibt es in der Literatur einander widersprechende Aussagen<sup>[10,11]</sup>. Nach den eigenen Erfahrungen läßt sich das Triol nach dem von Dupont et al. angegebenen Weg<sup>[11]</sup> in guter Ausbeute erhalten (Schema 1).

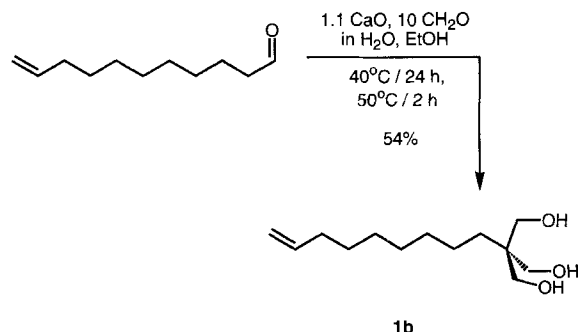
Schema 1



Um ein im Rest  $\text{R}$  funktionalisiertes Triol zu erhalten, haben wir  $\omega$ -Undecenal als langkettigen Aldehyd in die „Tollens-Reaktion“ einzusetzen versucht. Um auf diese Weise reproduzierbar gute Ausbeuten an kristallinem **1b** zu

erhalten, mußten die Reaktionsbedingungen abgewandelt werden (Schema 2). Die genaue Einhaltung der Bedingungen (Experimenteller Teil), die in Versuchsreihen optimiert wurden, ist für den Erfolg der Synthese entscheidend. Vor allem muß dafür gesorgt werden, daß die angegebenen Temperaturen genau eingehalten werden: Bei zu niedriger Temperatur bildet sich zu wenig Produkt; bei zu hoher Temperatur tritt Zersetzung ein.

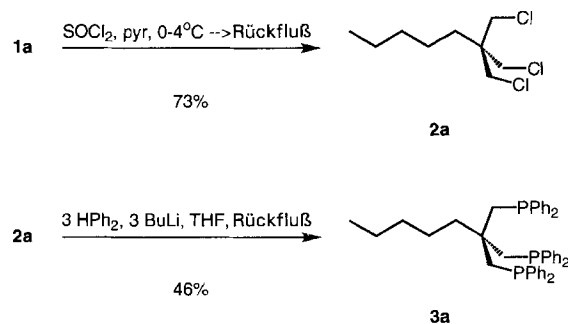
Schema 2



### B. Umsetzung der Triole 1 zu Tripod-Liganden 3

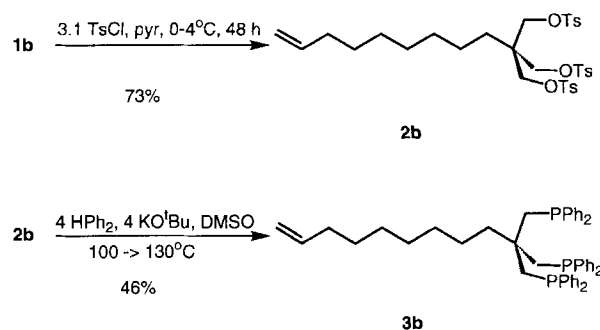
Das Triol **1a** läßt sich unter Standardbedingungen mit SOCl<sub>2</sub>/Pyridin in guten Ausbeuten zum Trichlorid **2a** umsetzen; **2a** wird nach Destillation als analysenreine, schwach gelbe Flüssigkeit erhalten. Die Umsetzung von **2a** zum Tripod-Liganden **3a** erfolgt mit Lithium-diphenylphosphid; die Reaktion muß durch Erhitzen in Tetrahydrofuran vervollständigt werden. Verbindung **3a** wird nach entsprechender Aufarbeitung als mikrokristalliner, farbloser Festkörper erhalten (Schema 3).

Schema 3



Die Umwandlung von **1b** in den Tripod-Liganden **3b** bereitet zunächst Schwierigkeiten: Versuche, das Triol **1b** zum entsprechenden Trihalogenid umzusetzen, waren auch nach vielfältiger Variation der Reaktionsbedingungen nicht erfolgreich. Die Reagenzien SOCl<sub>2</sub>/Pyridin<sup>[14]</sup>, PBr<sub>3</sub><sup>[15]</sup>, PBr<sub>3</sub>/Pyridin<sup>[15]</sup> führten zur Zersetzung von **1b**. Bei der Reaktionsführung mit CCl<sub>4</sub>/PPh<sub>3</sub><sup>[16]</sup> oder CBr<sub>4</sub>/PPh<sub>3</sub><sup>[17]</sup> ließ sich unter Bedingungen, unter denen **1b** nicht zersetzt wurde, kein vollständiger Halogenaustausch erreichen. Erfolgreich war schließlich die Tosylierung von **1b** mit Tosylchlorid/Py-

Schema 4



ridin, die bei 0°C zu einem Rohprodukt führt, aus dem analysenreines **2b** in befriedigenden Ausbeuten als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten wird (Schema 4).

Die Umsetzung von **2b** mit Lithium-diphenylphosphid führt nicht zu **3b**. Anders als bei der Reaktion des Trichlorids **2a** mit diesem Reagens (s.o.) entsteht aus **2b** und LiPPh<sub>2</sub> eine Vielzahl von Produkten. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum beobachtet man eine Anhäufung von Signalen bei δ ≈ 25–35; diese Signale entsprechen Phosphor-Zentren, die quartärnisiert worden sind<sup>[18]</sup>, wobei die Vielzahl der Signale belegt, daß die Quartärnisierung nicht nur intramolekular unter Bildung von Phosphetanium-Ionen erfolgt<sup>[19]</sup>, sondern auch zwischenmolekulare Verknüpfungen aufbaut. Die nicht quartärnisierten Phosphan-Gruppen im Rohprodukt führen zu <sup>31</sup>P-NMR-Signalen bei δ ≈ –25 bis –32; auch hier zeigt das Auftreten vieler Signale in diesem Bereich das Vorliegen eines präparativ unergiebigem Gemisches an. Einen ersten Erfolg brachte schließlich eine Synthesevariante in Anlehnung an ein von Kabachnik et al. eingeführtes Verfahren<sup>[4,20]</sup>. Die Umsetzung von **2b** in DMSO mit HPPH<sub>2</sub> unter Verwendung von KOH/H<sub>2</sub>O als Base führt zu Reaktionsgemischen, aus denen **3b** mit Ausbeuten unter 15% abgetrennt werden kann. Durch wasserfreies Arbeiten in DMSO und unter Verwendung von Kalium-*tert*-butylat als Base konnte dieses Verfahren schließlich so modifiziert werden, daß **3b** mit 57% Ausbeute als farbloser, pastöser, analysenreiner Stoff erhalten wird (Schema 4). Die Konstitution von **3b** ist spektroskopisch gesichert (Experimenteller Teil); insbesondere zeigen die NMR-Spektren (<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR; Experimenteller Teil), daß die ω-En-Funktion des Ausgangsstoffes **1b** im Produkt unverändert erhalten ist.

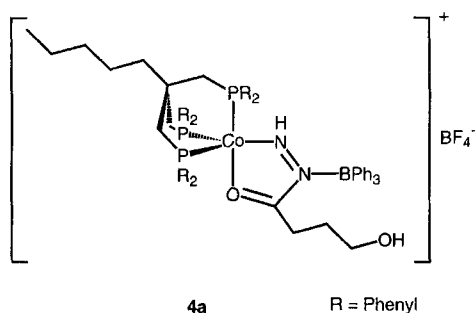
### C. Komplexchemie von 3

Die Identität der Verbindungen **3a**, **b** wurde zusätzlich durch Synthese und Röntgenstrukturanalyse von entsprechenden Tripod-Komplexen gesichert.

#### C.1. Darstellung und Struktur des Cobalt-Komplexes 4a

Bei Untersuchungen zur η<sup>2</sup>-Koordination von Hydrazin (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) und Hydrazid (N<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>–</sup>)<sup>[2]</sup> war auch **1a** als Tripod-Ligand eingesetzt worden<sup>[21]</sup>. Im Zuge der Aufarbeitung entsprechender Reaktionsansätze [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/Tripod-Ligand/N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/NaBPh<sub>4</sub> in THF/Ethanol<sup>[2,21]</sup>] konnte wiederholt der Komplex **4a** erhalten werden (Schema 5).

Schema 5

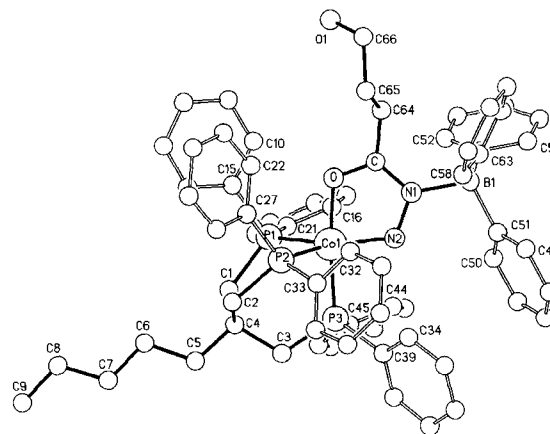


Die Bildung des Acyldiazen-Liganden  $\text{HN}=\text{N}(\text{BPh}_3)\text{-C}(\text{O})[\text{CH}_2]_3\text{OH}$  in **4a** setzt neben der Ether-Spaltung von THF auch dessen Oxidation an einem  $\alpha$ -Kohlenstoff-Atom voraus. Obwohl **4a** mehrmals erhalten werden konnte, konnten die Bedingungen, die mit Sicherheit die Reproduzierung erlauben, bisher nicht erarbeitet werden. Im Zusammenhang mit der Synthese von **3a** ist die Struktur seines Komplex-Derivates **4a** wichtig<sup>[22]</sup> (Abb. 1; Experimenteller Teil).

Der Tripod-Ligand **1a** besetzt mit seinen drei Phosphan-Donorgruppen drei zueinander *cis*-ständige Positionen in einem idealisiert trigonal-bipyramidalen Koordinationspolyeder mit O und P3 in den axialen Positionen (Abb. 1; Experimenteller Teil). Bei der ebenfalls möglichen Idealisierung mit quadratisch-pyramidalen Koordinationsform läge P2 in apicaler Stellung. In den Grundzügen entspricht die Koordination des Tripod-Liganden **3a** wie erwartet dem, was für die Koordination von  $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$  bekannt ist<sup>[1a]</sup>. Die C=O-Gruppe des Acyldiazen-Liganden ist, wie ihre Substitution mit dem  $\omega$ -Hydroxypropyl-Rest zeigt, aus dem Lösungsmittel THF entstanden. Die Triphenylboran-Gruppe, die am  $\alpha$ -Stickstoff-Atom des Diazen-Liganden koordiniert ist, wurde durch Verwendung von  $\text{NaBPh}_4$  eingeführt. Der Chelatring  $\text{Co1-O-C-N1-N2}$  ist eben (Torsionswinkel: Experimenteller Teil). Wenn auch für **4a** bisher keine aussagekräftigen IR- und NMR-Spektren vorliegen, so folgt aus dem Vergleich von **4a** mit Komplexen, in denen Benzoyldiazen<sup>[23]</sup> oder (2-Pyridyl)diazen<sup>[24]</sup> als Chelat-Liganden am Tripod-Cobalt-Rest  $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\text{Co}^+$  gebunden sind, daß das Cobalt-ständige Stickstoff-Zentrum ein Wasserstoff-Atom endständig gebunden enthält. Auch in diesen Diazen-Komplexen ist das zum Metall-Atom  $\beta$ -ständige Stickstoff-Atom an Triphenylboran koordiniert, das aus dem zur Fällung verwendeten  $\text{NaBPh}_4$  stammt<sup>[23,24]</sup>. Aufschlußreich für die Bildung von **4a** ist auch die Beobachtung, daß diese Komplexe aus den entsprechenden Hydrazin-Derivaten [Benzoylhydrazin bzw. (2-Pyridyl)hydrazin] unter streng anaeroben Bedingungen entstehen, wobei die Bildung von Acyldiazen-Liganden aus Acylhydrazin nicht ohne Beispiel ist<sup>[25]</sup>.

Die Abstände im Chelatring von **4a** sind ausgeglichen. Der Abstand  $\text{N2-Co1}$  ist mit 181.3 pm sehr kurz (Experimenteller Teil). Ähnlich kurze Co-N-Bindungen wurden für das terminale Diazen-Stickstoff-Atom auch in anderen Cobalt-Fünfring-Chelaten mit Diazen-Gruppierungen be-

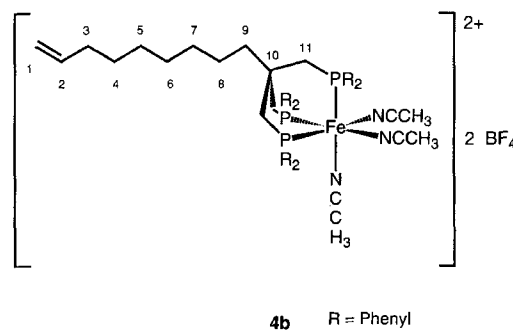
obachtet<sup>[23,24]</sup>. Die Torsionswinkel  $\text{C4-Ci-Pi-Co1}$  (Experimenteller Teil) in dem durch Koordination des Tripod-Liganden an das Cobalt-Atom gebildeten Käfig sind unterschiedlich groß, aber gleichsinnig: das Gerüst bildet eine Schraube, der die einheitliche „Schraubung“ der Aryl-Ringe im Gegensinn entspricht ( $\text{Q-Pi-Cj-Ck}$ ; Experimenteller Teil). Der Pentyl-Substituent R am Brückenkopf C4 nimmt im Kristall eine langgestreckte Konformation ein, wie sie für kürzere Alkyl-Ketten charakteristisch ist (Abb. 1).

Abb. 1. Struktur von **4a**

## C.2. Darstellung und Struktur des Eisen-Komplexes **4b**

Um **3b** für die Strukturanalyse zu derivatisieren, wurde es mit Hexakis(acetonitril)eisen(II)-bis(tetrafluoroborat) zum Komplexsalz  $[\text{H}_2\text{C}=\text{CH}[\text{CH}_2]_7\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\text{Fe}(\text{NCCH}_3)_3]^{2+}[\text{BF}_4]_2^-$  (**4b**) umgesetzt<sup>[26]</sup>, das zunächst als rotes, mikrokristallines Pulver erhalten wird (Schema 6).

Schema 6. Konstitution von **4b**; die Numerierung bezieht sich auf die spektroskopischen Angaben im Experimentellen Teil



Die Aufnahme der NMR-Spektren ist grundsätzlich dadurch erschwert, daß sich **4b** in den gängigen Lösungsmitteln nur sehr schlecht löst. NMR-Spektren konnten zunächst von Lösungen von **4b** in  $\text{CD}_3\text{CN}$  aufgenommen werden, wobei die Differenzierung zwischen koordiniertem und nichtkoordiniertem Lösungsmittel schwierig war. Mit  $\text{CD}_3\text{NO}_2$  wurde schließlich ein Solvens gefunden, in dem sich befriedigende NMR-Spektren erhalten ließen. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **4b** zeigt mit einer Häufung von Signa-

len bei  $\delta = 0.90\text{--}2.52$  und  $4.95\text{--}5.96$  das Vorliegen der Alkyl-Kette an (Experimenteller Teil). Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal liegt bei  $\delta = 32.5$ . Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **4b** sind die Aryl-Gruppen des Liganden in einem Bereich von  $\delta = 132\text{--}134$  zu erkennen. Für die Methyl-Gruppen der koordinierten Acetonitril-Bausteine findet man das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal bei  $\delta = 4.8$ . Das Brückenkopf-Kohlenstoff-Atom des Chelatkäfigs zeigt sein Resonanzsignal bei  $\delta = 40.3$ . Im Bereich der Methylen-Resonanzen der gesättigten  $\text{CH}_2$ -Bausteine findet man die für **4b** erwartete Vielfalt von Signalen ( $\delta = 24\text{--}50$ ), die einander zum Teil überlagern. Eindeutig zuzuordnen ist das Signal der terminalen  $\text{CH}_2$ -Gruppe bei  $\delta = 114.9$  und das der benachbarten  $\text{CH}$ -Gruppe ( $\delta = 140.5$ ). Die Einordnung der Kohlenstoff-Atome in verschiedenen Klassen ( $\text{C}_{\text{prim.}}$ ,  $\text{C}_{\text{sek.}}$ , usw.) ist durch DEPT-Experimente gestützt. Um **4b** in Form von größeren Kristallen zu erhalten, wurde es aus  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ /Diethylether durch Diffusion umkristallisiert (Einschluß von  $1.25 \text{ CH}_3\text{CN}$  und  $0.75 \text{ CH}_3\text{NO}_2$  je Formeleinheit<sup>[22]</sup>; Experimenteller Teil). Die teilweise Fehlordnung von Solvatmolekülen und die notorische Fehlordnung von  $\text{BF}_4^-$ -Ionen erschwert die Strukturbestimmung, die – bei einem Übereinstimmungsfaktor von 12.3% – dennoch alle wichtigen Fragen zweifelsfrei beantwortet (Abb. 2).

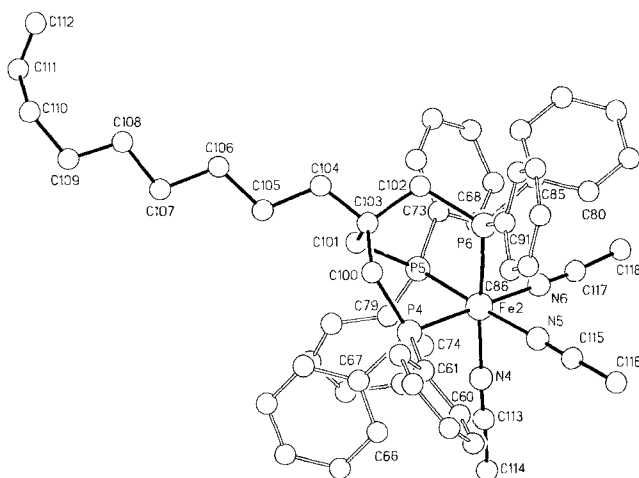


Abb. 2. Struktur eines der beiden kristallographisch unabhängigen Komplex-Ionen von **4b**

Im Kristall liegen zwei kristallographisch unabhängige Einheiten von **4b** vor. Die idealisiert oktaedrische Koordination des Eisen-Atoms in beiden Komplex-Ionen wird durch gut übereinstimmende Abstände und Winkel belegt<sup>[26]</sup> (Experimenteller Teil). Die Komplex-Kationen sind im Kristall zu Schichtpaketen organisiert (Abb. 3).

Die Alkenyl-Substituenten weisen in Bändern alternierend nach der einen und der anderen Seite der Schichten (Abb. 3). Der Zusammenhalt innerhalb der Schichten wird durch die hydrophoben Wechselwirkungen zwischen den Aryl-Gruppen ermöglicht, die in den Schichten einander benachbart sind. Der Zusammenhalt zwischen den Schichten wird zum einen durch die hydrophobe Wechselwirkung zwischen den Alkenyl-Substituenten bewirkt, die den

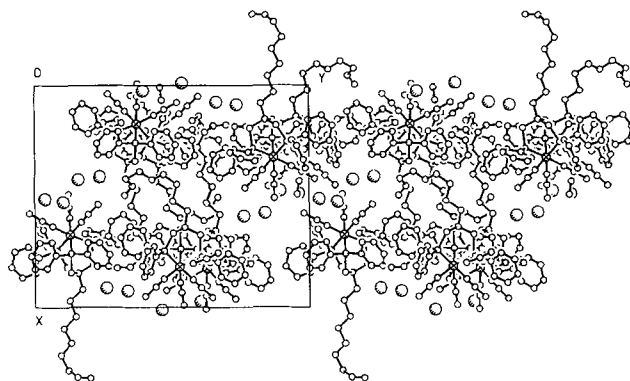


Abb. 3. Blick entlang der *c*-Achse der Elementarzelle von **4b**; die großen Kreise in den Schichtzwischenräumen symbolisieren die  $\text{BF}_4^-$ -Einheiten

Schichtzwischenraum als hydrophobe Bänder unterteilen (Abb. 3). Der geometrisch unterschiedlichen Lage der beiden kristallographisch unabhängigen Komplex-Ionen entspricht dabei eine unterschiedliche Faltung der Alkenyl-Reste (Abb. 3). In den dazwischenliegenden polaren Bereichen, die von beiden Seiten her durch Eisen–Acetonitril-Einheiten begrenzt werden, sorgen die  $\text{BF}_4^-$ -Ionen für die Stabilisierung des Gitters durch Coulomb-Wechselwirkungen mit den kationischen Eisen-Zentren innerhalb der Schichten. Die Solvatmoleküle, die in Abb. 3 der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet wurden, gruppieren sich zum einen um die  $\text{BF}_4^-$ -Einheiten ( $\text{MeNO}_2$ ), zum anderen ( $\text{MeCN}$ ) sind sie in der Umgebung der Aryl-Gruppen und Acetonitril-Liganden eingelagert.

## Experimenteller Teil

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden<sup>[14]</sup> unter Inertgas getrocknet und jeweils vor Gebrauch frisch abdestilliert. Als Inertgas wurde trockener und Sauerstoff-freier Stickstoff ( $\text{H}_2\text{O}$ -Entfernung mit Molekularsieb 3 Å der Fa. Merck, Sauerstoff-Entfernung durch einen  $\text{CuO}$ -Katalysator der Fa. BASF) verwendet. Bei den Synthesen mit Phosphanen erfolgte sowohl die Reaktion, als auch die Isolierung und Reinigung der Produkte unter Inertgas. – Blitzchromatographie erfolgte an entgastem Kieselgel ( $32\text{--}63 \mu\text{m}$ ) der Fa. ICN Biomedicals GmbH, was bei  $10^{-2}$  HPa 24 h entgast und mit Inertgas beladen wurde. Die Säulen wurden trocken gepackt<sup>[27]</sup>, und die hierfür verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch unter Inertgas destilliert. – Die folgenden Chemikalien wurden gemäß Literatur hergestellt: Diphenylphosphan<sup>[28]</sup>, Hexakis(acetonitril)eisen(II)-bis(tetrafluoroborat)<sup>[29]</sup>, Hexaquaacobalt(II)-bis(tetrafluoroborat)<sup>[30]</sup>, 1,1,1-Tris-(hydroxymethyl)hexan (**1a**)<sup>[11]</sup>. – NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer Bruker AC 200 ( $^1\text{H}$ : 200.132 MHz;  $^{13}\text{C}$ : 50.323 MHz;  $^{31}\text{P}$ : 81.015 MHz) aufgenommen. Die Werte der chemischen Verschiebung ( $\delta$ ) beziehen sich bei  $^1\text{H}$ -NMR auf das verwendete Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$  mit  $\delta = 7.27$ , bei  $^{13}\text{C}$ -NMR auf  $\delta = 77.0$  relativ zu externem Tetramethylsilan mit  $\delta = 0$  und bei  $^{31}\text{P}$ -NMR auf 85proz. Phosphorsäure mit  $\delta = 0$  als externen Standard. Die Spektren wurden jeweils  $^1\text{H}$ -entkoppelt aufgenommen. – Das IR-Spektrum von **3b** (KBr-Preßling) wurde mit einem FTIR-Spektrometer Bruker IFS-66 aufgenommen. Bei **4b** (KBr-Preßling) wurde das IR-Spektrum mit einem Infrarot-Spektralphotometer Perkin-Elmer 983 G aufgenommen. – Schmelzpunkte wurden mit einem Schmelzpunktapparat MFB-595 der Fa. Gallenkamp bestimmt

und sind nicht korrigiert. – Massenspektren wurden mit einem Massenspektrometer Finnigan MAT 8200 mit integriertem Spectro-System 300 aufgenommen. Die untersuchten Ionen wurden durch Elektronenstoßionisation (EI), direkte chemische Ionisation (DCI) oder Felddesorption (FD) erzeugt. – Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg durchgeführt.

**1,1,1-Tris(chlormethyl)hexan (2a):** 34.4 g (0.20 mol) **1a** werden in 48.5 ml (47.5 g, 0.60 mol) trockenem Pyridin vorgelegt. Unter kräftigem Rühren (KPG-Rührer) und Eis/Kochsalz-Kühlung gibt man nun langsam 44.0 ml (71.5 g, 0.60 mol) Thionylchlorid so zu, daß die Innentemperatur nicht über 0–1°C steigt. Es entsteht ein dicker Brei. Nach vollendeter Zugabe läßt man langsam auf 23°C erwärmen und rührt 20 h bei dieser Temperatur. Anschließend versetzt man die Reaktionsmischung mit 100 ml Eis/Wasser und extrahiert zweimal mit je 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Die organischen Phasen werden vereinigt, mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung neutral gewaschen und mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Absaugen vom Trockenmittel wird CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> abdestilliert und der Rückstand über eine Vigreux-Kolonne (20 cm) fraktionierend destilliert. Man erhält 33.8 g (73%) öliges, hellgelbes **2a** mit Sdp. 88–89°C/0.2 HPa. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.88–1.47 (m, 11 H, Pentyl-H), 3.55 (s, 6 H, CH<sub>2</sub>Cl). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.9, 22.3, 22.4, 30.5, 32.0 (alle s, 5 Pentyl-C), 44.3 (s, quart. C), 45.9 (s, CH<sub>2</sub>Cl). – C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>Cl<sub>3</sub> (231.6): ber. C 46.68, H 7.40, Cl 45.93; gef. C 46.72, H 7.36, Cl 45.03.

**1,1,1-Tris(diphenylphosphanyl)methylhexan (3a):** 59.1 g (317 mmol) Diphenylphosphan werden in einem 2-l-Dreihalskolben vorgelegt, unter Rühren mit 800 ml THF versetzt und bei 0°C mit 144 ml (317 mmol) 2.2 M Butyllithium-Lösung in Hexan deprotoniert. Die tiefrote Lösung läßt man ohne Kühlbad noch 30 min rühren und spritzt anschließend 22.1 g (96.0 mmol) **2a** zu. Die Reaktionslösung erwärmt sich schwach. Nach Erhitzen unter Rückfluß (24 h) und anschließendem Abkühlen auf 25°C wird die nun gelbe Lösung mit 800 ml entgastem Wasser versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt, mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung annähernd neutral gewaschen und mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Absaugen vom Trockenmittel wird das THF im Rotationsverdampfer i. Vak. bei 40°C entfernt und der zähe Rückstand zweimal aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält 30.2 g (46%) farbloses **3a** mit Schmp. 135–136°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.96–1.40 (m, 11 H, Pentyl-H), 2.81 (d, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 15 Hz, 6 H, CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>), 7.44–7.67 (m, 30 H, Ph-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.2, 22.6, 23.6, 32.2, 40.6 (alle s, 5 Pentyl-C), 41.6 (m, quart. C), 41.8 (m, CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>), 128.5 (s, C<sub>m</sub>, C<sub>p</sub>), 133.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 21 Hz, C<sub>o</sub>), 131.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 11 Hz, C<sub>i</sub>). – <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = –27.8 (s). – EI-MS (70 eV), *m/z*: 680 [M<sup>+</sup>]. – C<sub>45</sub>H<sub>47</sub>P<sub>3</sub> (680.8): ber. C 79.39, H 6.96, P 13.65; gef. C 79.21, H 7.07, P 13.48.

**[(3a)Co-η<sup>2</sup>-(NHN(BPh<sub>3</sub>)CO(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OH))][BF<sub>4</sub>] · THF (4a · THF):** Nach der folgenden Vorschrift wurde **4a** wiederholt hergestellt. Die Nacharbeitung gelang allerdings nicht jedesmal, da die Abtrennung von **4a** nur dann gelingt, wenn es in Form von Kristallen entsteht. In einem mit Argon gefüllten Schlenkrohr (100 ml) werden 680 mg (1.00 mmol) **3a** in 20 ml THF gelöst. In einem weiteren mit Schutzgas gefüllten Schlenkrohr (100 ml) werden 340 mg (1.00 mmol) Co[BPh<sub>3</sub>]<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O in 15 ml 99proz. Ethanol gelöst. Beim Zugießen der Komplex-Lösung zur Tripodligand-Lösung tritt sofort eine intensive Orangefärbung auf. Man läßt 5 min rühren und tropft langsam 0.05 ml (ca. 1 mmol) 64proz. Hydrazinhydrat zu. Die Farbe schlägt nach Dunkelgrün um. Anschließend gibt man eine zuvor vorbereitete Lösung von 342 mg Natrium-tetraphenylborat in 5 ml 99proz. Ethanol zu und rührt 2 h bei 23°C. Nach Filtration durch eine G3-Umkehrfritte (Ø 3 cm) wird das Lösungs-

mittel langsam im Ölpumpenvakuum entfernt. Dabei verdunkelt sich die Farbe der Lösung, und es bildet sich ein braungrüner Niederschlag. Der Rückstand wird in 15 ml THF aufgenommen und rasch an Luft filtriert. Die dunkelgrüne Lösung verfärbt sich dabei dunkelbraun. In einem Schlenkrohr (50 ml) wird die Lösung vorsichtig mit dem gleichen Volumen *n*-Pentan überschichtet. Nach einigen Tagen scheiden sich bei 23°C dunkelbraune Nadeln von **4a** [270 mg (21%)] ab, die im Durchlicht rot erscheinen (Zers.-P. 100°C). – FD-MS, *m/z* (%): 1020 (78) [M<sup>+</sup> – Ph], 855 (100) [M<sup>+</sup> – BPh<sub>3</sub>], 797 (30) [M<sup>+</sup> – BPh<sub>3</sub> – C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O]. – C<sub>67</sub>H<sub>70</sub>B<sub>2</sub>CoF<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>3</sub> (**4a** · THF; 1259.1): ber. C 67.85, H 6.26, N 2.23, P 7.39; gef. C 66.72, H 6.59, N 2.42, P 7.18. – Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von [(**3a**)Co-η<sup>2</sup>-(NHN(BPh<sub>3</sub>)CO(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OH))][BF<sub>4</sub>] · 0.5 THF · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erhält man durch Übersichten einer Lösung von **4a** in Dichlormethan/THF (1:1) mit *n*-Pentan.

**10,10,10-Tris(hydroxymethyl)decen (1b):** In einem 1-l-Dreihalskolben legt man eine Suspension aus 18.0 g (0.32 mol) Calciumoxid in 400 ml 99proz. Ethanol vor und gibt zuerst 41.2 g (231 mmol) 97proz. 10-Undecenal, danach 180 ml (2.40 mol) 37proz. Formaldehyd-Lösung unter Wasserkühlung zu. Unter kräftigem Rühren erwärmt man 24 h auf 37–40°C. Anschließend erhöht man die Ölbadtemperatur für 2 h auf 50°C. Nach dem Abkühlen wird Kohlendioxid bis zum Neutralpunkt eingeleitet und vom ausgefallenen Calciumcarbonat sowie -formiat abfiltriert (G3-Fritte). Das Filtrat wird im Rotationsverdampfer bei 35–40°C Badtemperatur eingengt und möglichst vollständig im Ölpumpenvakuum bei 25–30°C von Lösungsmittelresten befreit. Man erhält 97 g einer orangen, kristallinen Masse, die man mit 100 ml Tetrachlormethan löst, um von unlöslichem Polymer abzutrennen. Unterstützend ist hier eine Behandlung im Ultraschallbad (ca. 3 × 10 min). Nach dem Dekantieren stellt man die Lösung bei –20°C kalt, wobei nach 1–2 d ein farbloser Niederschlag ausfällt (30.1 g, 57%, Schmp. 56–58°C). Erneutes Umkristallisieren aus der heiß filtrierten Lösung von **1b** in 600 ml Aceton ergibt 28.8 g (54%) analysenreines **1b** mit dem Schmp. 60–61°C. Sollte das orange Rohprodukt nicht fest anfallen, so verhindern Spuren von Wasser die Kristallisation. Man versetzt deshalb das orange Öl mit 130 ml Tetrachlormethan, behandelt zur besseren Löslichkeit kurz mit Ultraschall und entfernt letzte Wasserspuren mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Nach Absaugen vom Trockenmittel engt man die Lösung auf ca. 100 ml ein, filtriert – falls notwendig – von ausgefallenen Verunreinigungen ab und kristallisiert um (s.o.). – Die Numerierung entspricht der von **4b** in Schema 6. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.17–1.27 (br. s, 12 H, 4- bis 9-H), 1.98–2.05 (m, 2 H, 3-H), 2.88 (br. s, 3 H, OH), 3.73 (s, 9 H, CH<sub>2</sub>OH), 4.92 [m, 1 H, 1-H (*E*)], 5.02 [m, 1 H, 1-H (*Z*)], 5.83 (m, 1 H, 2-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 23.0, 28.9, 29.1, 29.4, 30.6, 30.9, 33.8 (jeweils s, C-3 bis -9), 42.9 (s, quart. C), 66.9 (s, CH<sub>2</sub>OH), 114.2 (s, C-1), 139.2 (s, C-2). – DCI-MS (Isobutan), *m/z* (%): 231 (100) [M<sup>+</sup> + H]. – C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub> (230.3): ber. C 67.79, H 11.38; gef. C 67.79, H 11.66.

**10,10,10-Tris(4'-toluolsulfonyloxymethyl)decen (2b):** In einem 0.5-l-Dreihalskolben löst man 23.1 g (100 mmol) **1b** in 80 ml Pyridin und kühlt die Lösung im Eisbad auf 0–4°C. 59.1 g (310 mmol) 4-Toluolsulfochlorid in 200 ml Pyridin werden ebenfalls auf diese Temperatur gebracht und innerhalb von 1 h zur ersten Lösung getropft. Es fällt nach kurzer Zeit Pyridiniumchlorid aus. Nach beendetem Zutropfen reagiert die Suspension 48 h im Kühlschrank bei 0–4°C ab. Man destilliert das Pyridin bei 40°C im Wasserstrahlvakuum ab, rührt mit 400 ml Wasser, versetzt mit 200 ml Chloroform und trennt die Phasen. Die organische Phase wird mit 100 ml 2 M Schwefelsäure, einmal mit 200 ml und dreimal mit je 400 ml Wasser

ausgeschüttelt. Die Phasen trennen sich nur langsam. Anschließend wird die organische Phase mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und vom Trockenmittel abgesaugt. Das Lösungsmittel wird im Wasserstrahlvakuum entfernt. Das rotbraune Öl wird mit 1–2 ml Methanol angerieben, woraufhin es kristallisiert. Das Rohprodukt wird aus 700 ml Methanol bei  $-30^\circ\text{C}$  umkristallisiert. Das kristalline Produkt wird abgesaugt, die Mutterlauge bis zur Trübung eingengt und erneut kaltgestellt. Die vereinigten Fällungen (34.5 g, Schmp.  $100\text{--}101^\circ\text{C}$ ) werden erneut aus 100 ml Methanol umkristallisiert. Man erhält 29.5 g (43%) farbloses, kristallines **2b** mit dem Schmp.  $105\text{--}106^\circ\text{C}$ . – Die Numerierung entspricht der von **4b** in Schema 6.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.87\text{--}0.90$  (s, 2H, 9-H),  $1.09\text{--}1.38$  (m, 10H, 4- bis 8-H),  $1.98\text{--}2.08$  (m, 2H, 3-H),  $2.47$  (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ),  $3.76$  (s, 6H,  $\text{CH}_2\text{OTs}$ ),  $4.92\text{--}4.98$  [m, 1H, 1- $\text{H}_a$  (E)],  $5.03\text{--}5.06$  [m, 1H, 1- $\text{H}_b$  (Z)],  $5.72\text{--}5.91$  (m, 1H, 2-H),  $7.37$  und  $7.71$  (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8$  Hz, AA'BB', 6H,  $\text{C}_m$ , 6H,  $\text{C}_o$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 21.7$  (C-12),  $22.1$ ,  $28.9$  (mehrere nicht aufgelöste Signale),  $29.1$ ,  $29.8$ ,  $33.8$  (jeweils s, C-3 bis -9),  $41.8$  (s, quart. C),  $68.0$  (s,  $\text{CH}_2\text{OTs}$ ),  $114.3$  (s, C-1),  $128.0$  (s,  $\text{C}_o$ ),  $130.1$  (s,  $\text{C}_m$ ),  $131.1$  (s,  $\text{C}_p$ ),  $139.1$  (s, C-2),  $145.5$  ( $\text{C}_i$ ). – EI-MS (70 eV),  $m/z$  (%):  $694$  (0.1) [ $\text{M}^+ + 2$ ],  $692$  (0.3) [ $\text{M}^+$ ],  $520$  (1.5) [ $\text{M}^+ - \text{TsOH}$ ],  $348$  (2.3) [ $\text{M}^+ - 2 \text{TsOH}$ ],  $176$  (100) [ $\text{M}^+ - 3 \text{TsOH}$ ]. –  $\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{O}_9\text{S}_3$  (692.9): ber. C 58.94, H 6.40, S 13.88; gef. C 58.88, H 6.37, S 13.64.

**10,10,10-Tris[(diphenylphosphanyl)methyl]decen (3b)**: In einem ausgeheizten 250-ml-Einhalskolben mit Seitenhahn werden 100 ml DMSO und 9.31 g (50.0 mmol) Diphenylphosphan verrührt. Nun gibt man auf einmal 5.73 g (50.0 mmol) 98proz. Kalium-*tert*-butylat zu. Die Lösung verfärbt sich sofort dunkelrot und erwärmt sich mäßig. Nach Abklingen der mild exothermen Reaktion versetzt man die Reaktionsmischung mit 8.10 g (12.0 mmol) **2b**, das in 40 ml DMSO gelöst ist. Wiederum ist eine Erwärmung der Lösung zu beobachten. Nach erneutem Abkühlen wird über eine aufgesetzte kurze Brücke bei  $100^\circ\text{C}$  Ölbadtemperatur langsam DMSO im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Innerhalb von 4 h steigert man langsam die Temperatur auf  $130^\circ\text{C}$  bis das DMSO möglichst vollständig entfernt ist. Der Rückstand ist farblos. Man läßt die feste Masse abkühlen und versetzt nach Belüften mit Inertgas mit 200 ml entgastem Wasser. Der Kolbeninhalt muß längere Zeit mit Ultraschall behandelt werden, um eine völlige Hydrolyse der verklumpten Phosphid-Reste und Salze zu gewährleisten. Nachdem sich die unlöslichen Bestandteile abgesetzt haben, wird dekantiert, der Rückstand dreimal mit je 100 ml entgastem Wasser DMSO-frei gewaschen (klare Wasserphase) und der Feststoff in 200 ml Methanol/Ethanol (1:1) gelöst. Nach 20 h kristallisiert **3b** bei  $-30^\circ\text{C}$ . Die farblosen Kristallfilter verkleben beim Abnutschen, so daß eine blitzchromatographische Trennung angeschlossen wird [Säule: 4.5 cm Ø, Länge 30 cm; Kieselgel; Petrolether (Siedebereich  $60\text{--}95^\circ\text{C}$ )/Essigester (92:8);  $R_f = 0.35$ ]. Man erhält 4.90 g (57%) farbloses, zähliges **3b**, das nur durch langes Trocknen im Ölpumpenvakuum lösungsmittelfrei zu erhalten ist. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 737 \text{ cm}^{-1}$  (m),  $960$  (w),  $999$  (w),  $1305$  (w),  $1463$  (s),  $2727$  (w),  $2908$  (s),  $3051$  (m). – Die Numerierung entspricht der von **4b** in Schema 6.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.67\text{--}1.37$  (m, 12H, 4- bis 9-H),  $1.92\text{--}2.03$  (m, 2H, 3-H),  $2.46$  (d,  $^2J_{\text{HP}} = 2$  Hz, 6H,  $\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ),  $4.92\text{--}4.95$  [m, 1H, 1- $\text{H}_a$  (E)],  $5.03$  [m, 1H, 1- $\text{H}_b$  (Z)],  $5.71\text{--}5.91$  (m, 1H, 2-H),  $7.15\text{--}7.35$  (m, 30H, Ph-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 23.8$ ,  $28.9$ ,  $29.1$ ,  $29.7$ ,  $33.8$  (jeweils s, C-3 bis -9),  $40.4$  (m,  $\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ),  $41.2$  (m, quart. C),  $114.1$  (s, C-1),  $128.3$  (s,  $\text{C}_{m,p}$ ),  $133.2$  (d,  $^2J_{\text{CP}} = 21$  Hz,  $\text{C}_o$ ),  $139.3$  (s, C-2),  $139.8$  (d,  $^1J_{\text{CP}} = 12$  Hz,  $\text{C}_i$ ). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -28.5$  (s). – DCI-MS (Isobutan),  $m/z$  (%):  $735$  (0.3) [ $\text{M}^+ + 1$ ],  $734$  (0.3) [ $\text{M}^+$ ],  $384$  (82) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{PPh}_2 - 2 \text{Ph} + 3 \text{H}$ ],  $262$  (100) [ $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{CH}_2\text{PPh}^+$ ]. –  $\text{C}_{49}\text{H}_{53}\text{P}_3$  (734.9): ber. C 80.09, H 7.27; gef. C 79.93, H 7.64.

**[(3b)Fe(NCCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]/[BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (4b)**: In einem ausgeheizten und mit Argon gefüllten Schlenkrohr (100 ml) werden 735 mg (1.00 mmol) **3b** in 30 ml Acetonitril gelöst. In einem weiteren, ebenfalls ausgeheizten und mit Schutzgas gefüllten Schlenkrohr (100 ml) werden 475 mg (1.00 mmol) Hexakis(acetonitril)eisen(II)-bis(tetrafluoroborat) in 20 ml Acetonitril gelöst. Beim Zugießen der Komplexlösung zur Tripodligand-Lösung tritt sofort eine intensive Rotfärbung auf. Man läßt 16 h rühren und filtriert anschließend durch eine G3-Umkehrfritte (Ø 3 cm). Das Filtrat wird bis zur Trockne eingengt. Anschließend wäscht man dreimal mit Diethylether und trocknet das so erhaltene rote Pulver im Ölpumpenvakuum bei  $23^\circ\text{C}$ . Man erhält 956 mg (88%) Rohprodukt, das gemäß NMR-spektroskopischer Daten noch Verunreinigungen enthält. Die zur Aufreinigung notwendige Kristallisation gestaltet sich äußerst schwierig, wobei nach Lösen des Rohprodukts in 15 ml Nitromethan und Zugabe von 3 ml Diethylether bei  $23^\circ\text{C}$  nach anschließendem Abkühlen auf  $-20^\circ\text{C}$  in 3–4 d schließlich Einkristalle ( $\text{C}_{55}\text{H}_{62}\text{B}_2\text{F}_8\text{FeN}_3\text{P}_3 \cdot 1.25 \text{ NCCH}_3 \cdot 0.75 \text{ CH}_3\text{NO}_2$ ), die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, erhalten werden konnten. Man isoliert nach mehrtägigem Trocknen der Kristalle im Ölpumpenvakuum bei  $23^\circ\text{C}$  185 mg (17%) **4b** mit Zers.-P.  $152\text{--}154^\circ\text{C}$ . – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2318 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2287$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ). – Die Numerierung entspricht der von **4b** in Schema 6.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 0.90\text{--}1.41$  (m, 4- bis 9-H),  $1.97\text{--}2.15$  (m, 3-H),  $2.36$  (s,  $\text{NCCH}_3$ ),  $2.52$  (s,  $\text{CH}_2\text{P}$ ),  $4.95\text{--}5.15$  (m, 1-H),  $5.78\text{--}5.96$  (m, 2-H),  $7.21\text{--}7.35$  (m, Ph-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 5.0$  (s,  $\text{FeNCCH}_3$ ),  $24.6$ ,  $30.2\text{--}31.0$  (überlagerte Signale, C-3 bis -8),  $34.8$  (s, C-11),  $40.3$  (s, C-10),  $48.1$  (s, C-9),  $114.9$  (s, C-1),  $140.5$  (s, C-2),  $131.9\text{--}134.3$  (Ph-C),  $135.3$  (s,  $\text{NCCH}_3$ ). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 32.5$  (s). –  $\text{C}_{55}\text{H}_{62}\text{B}_2\text{F}_8\text{FeN}_3\text{P}_3$  (1087.5): ber. C 60.75, H 5.75; gef. C 58.21, H 5.92.

**Röntgenstrukturanalysen**<sup>[22]</sup>: Alle Messungen erfolgten mit einem rechnergesteuerten Diffraktometer (Siemens-Nicolet-R3m/V-Diffraktometer,  $2\Theta/\omega$ -Scan-Technik, mit Absorptionskorrekturen) mit  $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.069 \text{ pm}$ ), Graphitmonochromator. Die Strukturlösungen (C-, B-, Co-, F-, Fe-, N-, O- und P-Atomlagen mit anisotropen Temperaturfaktoren) erfolgten unter Verwendung von Direkten Methoden (Programm SHELX-76<sup>[31]</sup>), gefolgt von Differenz-Fourier- und LSQ-Rechnungen (Programm SHELXTL-PLUS<sup>[32]</sup>). H-Atomlagen wurden dabei im allgemeinen in berechneten Positionen (C–H 96 pm, isotrope Temperaturfaktoren) mitverfeinert.

**Kristalldaten von 4a**:  $\text{C}_{67}\text{H}_{70}\text{B}_2\text{CoF}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_3 \cdot 0.5 \text{ THF} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; Molmasse 1317.8; Kristallgröße  $0.3 \times 0.3 \times 0.3 \text{ mm}$ ; monoklin;  $P2_1/c$  (Nr. 14);  $Z = 4$ ;  $a = 1189.7(6)$ ,  $b = 1523.0(8)$ ,  $c = 3993(2) \text{ pm}$ ;  $\beta = 77.98(4)^\circ$ ;  $V = 7075 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ ;  $d_{\text{ber.}} = 1.226 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $210 \text{ K}$ ;  $2\Theta$ -Bereich  $2^\circ \leq 2\Theta \leq 47^\circ$ ; Scan-Geschwindigkeit  $[\text{min}^{-1}] 2.0 \leq \dot{\omega} \leq 29.3$ ; 10528 unabhängige, 6502 beobachtete Reflexe [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]; 638 verfeinerte Parameter;  $R_1 = 11.5\%$ ;  $R_2 = 10.4\%$ . Linearer Absorptions-Koeffizient  $4.4 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Mo-K}\alpha$ ). – Der in Klammern angegebene Wert bei Abständen und Winkeln ist die Standardabweichung bezogen auf die letzte angegebene Dezimalstelle. Bei den nachfolgenden Diederwinkeln bezeichnet Q einen Hilfspunkt, der einen an Pi angesetzten, auf die Seite des Metall-Atoms weisenden Vektor bildet, der senkrecht auf der Ebene der drei Phosphor-Atome steht. Ausgewählte Abstände [pm]: P1–Co1 219.5(4), P2–Co1 219.9(4), P3–Co1 219.0(4), N2–Co1 181.3(9), O–Co1 188.1(9), C–O 126(2), N1–C 133(2), N2–N1 138(1), C66–O1 141(2), N1–B1 168(2); ausgewählte Winkel  $[\circ]$ : P1–Co1–P2 89.2(1), P1–Co1–P3 88.7(2), P2–Co1–P3 93.6(1), O–Co1–N2 81.4(4), P1–Co1–O 92.1(3), P2–Co1–O 97.0(3), P3–Co1–O 169.3(3), P1–Co1–N2 140.4(4), P2–Co1–N2 130.3(4), P3–Co1–N2 91.2(3), Co1–O–C–N1 1.1, Co1–N2–N1–C 0.5,

Co1–N1–N2–B1 –177.3, Co1–O–C–C64 177.9, B1–N2–C–C64 0.3, Q–P1–C15–C10 19, Q–P2–C33–C32 17, Q–P3–C45–C44 12, Q–P1–C21–C16 18, Q–P2–C27–C22 41, Q–P3–C39–C34 51, C4–C1–P1–Co1 16.8, C4–C2–P2–Co1 6.7, C4–C3–P3–Co1 23.8.

**Kristalldaten von 4b:**  $C_{55}H_{62}B_2F_8FeN_3P_3 \cdot 1.25 NCCH_3 \cdot 0.75 CH_3NO_2$ ; Molmasse 1184.6; Kristallgröße  $0.3 \times 0.3 \times 0.4$  mm; monoklin;  $P2_1/n$  (Nr. 14);  $Z = 8$ ;  $a = 2022.4(9)$ ,  $b = 2469.1(9)$ ,  $c = 2530.7(8)$  pm;  $\beta = 79.60(3)^\circ$ ;  $V = 12429 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>;  $d_{\text{ber.}} = 1.266$  gcm<sup>-3</sup>; 190 K;  $2\theta$ -Bereich  $2^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ$ ; Scan-Geschwindigkeit [ $^\circ\text{min}^{-1}$ ]  $2.3 \leq \dot{\omega} \leq 29.3$ ; 13354 unabhängige, 9803 beobachtete Reflexe [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]; 708 verfeinerte Parameter;  $R_1 = 12.3\%$ ;  $R_2 = 11.5\%$ . Linearer Absorptions-Koeffizient  $3.9 \text{ cm}^{-1}$  (Mo- $K_\alpha$ ). – Der in Klammern angegebene Wert bei Abständen und Winkeln ist die Standardabweichung bezogen auf die letzte angegebene Dezimalstelle. Die Elementarzelle enthält zwei kristallographisch unabhängige Einheiten von **4b**. Bei den nachfolgenden Diederwinkeln bezeichnet Q einen Hilfspunkt, der einen an Pi angesetzten, auf die Seite des Metall-Atoms weisenden Vektor bildet, der senkrecht auf der Ebene der drei Phosphor-Atome steht. Die Beweglichkeit der Alkenyl-Substituenten führt zu einem Ansteigen der Temperaturfaktoren der Kohlenstoff-Atome längs der Kette in Richtung auf die terminale CH<sub>2</sub>-Gruppe. Die Abstandswerte dieser Atome sind daher verkürzt. Ausgewählte Abstände [pm]: P4–Fe2 226.7(4)/228.8(4), P5–Fe2 226.3(5)/226.8(5), P6–Fe2 227.3(4)/225.7(4), N4–Fe2 196(1)/195(1), N5–Fe2 196(1)/197(1), N6–Fe2 194(1)/193(1), C111–C112 121(3)/117(4), Bereich (C<sub>CH</sub>–C<sub>CH</sub>) 137(3)–161(3)/142(3)–161(3); ausgewählte Winkel [ $^\circ$ ]: P4–Fe2–N4 94.7(3)/93.0(3), P6–Fe2–N4 173.1(4)/176.2(4), P5–Fe2–N4 95.3(4)/94.2(4), P4–Fe2–N6 177.9(4)/179.0(4), P6–Fe2–N6 89.8(4)/90.5(4), P5–Fe2–N6 91.8(4)/91.4(4), P4–Fe2–N5 97.6(3)/95.4(3), P6–Fe2–N5 90.5(3)/92.0(4), P5–Fe2–N5 176.2(3)/176.8(3), C110–C111–C112 119(2)/127(3), C<sub>Me</sub>–C–N 177(2)–180(2)/177(2)–179(1) (Mittelwert: 178/178), Fe2–N–C 173(1)–177(1)/177(1)–177(1) (Mittelwert: 174/177), Q–P4–C67–C66 0/9, Q–P5–C73–C68 18/15, Q–P6–C91–C86 –62/–60, Q–P4–C61–C60 –5/–10, Q–P5–C79–C74 10/16, Q–P6–C85–C80 –31/–32, C103–P4–C100–Fe2 –35.2/–15.1, C103–P5–C101–Fe2 –23.8/–29.1, C103–P6–C102–Fe2 –27.2/–26.8.

[1] [1a] M. di Vaira, L. Sacconi, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 338–351; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 330–342. – [1b] P. Barbaro, C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3181–3183.

[2] S. Vogel, A. Barth, G. Huttner, T. Klein, L. Zsolnai, R. Kremer, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 325–327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 303–304.

[3] W. Hewertson, H. R. Watson, *J. Chem. Soc.* **1962**, 1490–1494.

- [4] A. Muth, O. Walter, G. Huttner, A. Asam, L. Zsolnai, C. Emmerich, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [5] G. M. Whitesides, C. P. Casey, J. K. Krieger, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 1379–1389.
- [6] O. Walter, T. Klein, G. Huttner, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [7] M. J. Burk, J. E. Feaster, R. L. Harlow, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, 2, 569–592.
- [8] T. Seitz, A. Muth, G. Huttner, T. Klein, O. Walter, L. Zsolnai, M. Fritz, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [9] B. Tollens, P. Wiegand, *Liebigs Ann. Chem.* **1891**, 265, 316–340.
- [10] O. C. Dermer, P. W. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 1697–1699.
- [11] M. G. Dupont, R. Dulon, A. Duplessis-Kergomard, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1949**, 314–315.
- [12] D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard III, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 119–157; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 138–175.
- [13] G. R. Newkome, Z. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2003–2004.
- [14] L. F. Tietze, T. Eicher, *Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum*, 1. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1981**.
- [15] Autorenkollektiv, *Organikum*, 16. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1986**.
- [16] R. Appel, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 863–873; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 801–811.
- [17] S. L. Morris-Natschke, K. L. Meyer, C. J. Marasco, Jr., C. Pianadosi, F. Rossi, P. L. Godwin, E. J. Modest, *J. Med. Chem.* **1990**, 33, 1812–1818.
- [18] P. Beck in *Organic Phosphorous Compounds* (Hrsg.: G. M. Kolosapoff, L. Maier), Wiley, New York, **1972**, Bd. 2, Kapitel 4, S. 189–508.
- [19] D. Berglund, D. W. Meek, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 518–519.
- [20] E. N. Tsvetkov, N. A. Bondarenko, I. G. Malahkova, M. I. Kabachnik, *Synthesis* **1986**, 198–208.
- [21] A. Barth, Dissertation, Universität Heidelberg, **1990**.
- [22] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57661, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [23] S. Vogel, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, **1990**.
- [24] S. Vogel, Dissertation, Universität Heidelberg, **1993**.
- [25] A. Butcher, J. Chatt, J. R. Dilworth, G. J. Leigh, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 921–926.
- [26] A. Asam, B. Janssen, G. Huttner, L. Zsolnai, O. Walter, *Z. Naturforsch. B: Chem. Sci.*, im Druck.
- [27] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 2923–2925.
- [28] [28a] K. Issleib, H. O. Fröhlich, *Z. Naturforsch. B: Anorg. Chem., Org. Chem., Biochem., Biophys., Biol.* **1959**, 14B, 349–350. – [28b] K. Issleib, A. Tzschach, *Chem. Ber.* **1959**, 92, 1118–1126.
- [29] B. J. Hathaway, D. G. Holah, A. E. Underhill, *J. Chem. Soc.* **1962**, 2444–2448.
- [30] H. Funk, F. Binder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1926**, 155, 327–332.
- [31] G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Programm für die Kristallstrukturanalyse*, University of Cambridge, **1976**.
- [32] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS, Programm für die Kristallstrukturanalyse*, Universität Göttingen, **1988**.

[293/93]